

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-115970

(24) (44)公告日 平成7年(1995)12月13日

(51)Int.Cl.\*

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 38/06

F

請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平1-321729  
(22)出願日 平成1年(1989)12月12日  
(65)公開番号 特開平3-183672  
(43)公開日 平成3年(1991)8月9日

(71)出願人 999999999  
東海カーボン株式会社  
東京都港区北青山1丁目2番3号  
(72)発明者 灰野 和義  
静岡県御殿場市川島田929-18  
(72)発明者 鈴木 義雄  
静岡県御殿場市川島田929-18  
(74)代理人 弁理士 高畑 正也

審査官 高梨 操

(54)【発明の名称】 ポーラスカーボン材の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\alpha$ -セルロースを主成分とする熱揮散性物質を抄紙してシート化する工程と、シートに残炭率40重量%以上の熱硬化性樹脂溶液を含浸する工程と、含浸処理後のシートを50~150℃の温度で半硬化する工程と、半硬化シートを積層して全面を均一加熱しながらシート厚さが70~20%になるように圧縮する工程と、圧縮シートを非酸化性雰囲気下で800℃以上の温度により焼成炭化する工程からなることを特徴とするポーラスカーボン材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、良好な気孔性状と高強度特性を備えるガラス状炭素質のポーラスカーボン材を製造する方法に関する。

2

【従来技術】

軽量、導電性、耐熱性および耐食性などに優れた特性を示すポーラスカーボン材は、工業用のフィルター、電池用電極、吸着材等の用途分野に極めて有用である。

従来、ポーラスカーボン材の製造技術としては、粒度を揃えたコークス粉をタールピッチのような炭化性バインダーとともに捏合したのち粉碎、成形および焼成炭化处理する手段が典型的方法とされているが、均質かつ安定な気孔構造を付与するための条件設定が難しい関係で、

10

量産性に乏しいうえに材質強度が低い欠点がある。この点、炭素繊維をパルプおよびバインダーと共に抄紙して得られる炭素繊維混合シートに熱硬化性樹脂液を含浸させたのち焼成炭化处理する方法(特開昭50-25808号公報)は、炭素繊維が補強骨格を形成するうえ熱硬化性樹脂がガラス状炭素に転化するため、効果的に材料強

度が向上する。ところが、この方法においては嵩密度、気孔径、気孔率などの制御に難点があり、また高価な炭素繊維を原料とする関係で製造原価が高騰化する問題点がある。

このため、炭素繊維に代えて炭素繊維製造用の有機繊維を用い、これにパルプ、炭素質粉末などを配合して抄紙したシートに有機高分子物質あるいは炭素質粉末を懸濁した有機高分子物質を含浸したのち焼成処理する方法（特開昭61-236664号公報、同61-236665号公報）が提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記の炭素繊維製造用有機繊維を原料成分とする方法では、組織内に局部的に閉塞された空隙部分が多く形成され、均質かつ制御された気孔構造を得ることに困難性がある。

本発明は、これら従来技術の問題点を解消するためになされたもので、良好な気孔性状と高強度特性を兼備するガラス状炭素質のポラスカーボン材を収率よく得る製造方法の提供を目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

上記の目的を達成するための本発明によるポラスカーボン材の製造方法は、 $\alpha$ -セルロースを主成分とする熱揮散性物質を抄紙してシート化する工程（シート化工程）と、シートに残炭率40重量%以上の熱硬化性樹脂溶液を含浸する工程（含浸工程）と、含浸処理後のシートを50～150℃の温度で半硬化する工程（半硬化工程）と、半硬化シートを積層して全面を均一に加熱しながらシート厚さが70～20%になるように圧縮する工程（圧縮工程）と、圧縮シートを非酸化性雰囲気中で800℃以上の温度により焼成炭化する工程（炭化工程）からなることを構成上の特徴とするものである。

各工程の詳細について以下に説明する。

#### （1）シート化工程

$\alpha$ -セルロースを主成分とする熱揮散性物質はシート化工程における成形原料になるもので、通常、 $\alpha$ -セルロース分90%以上を含むレーヨンパルプ、あるいはこれに適宜なバインダー成分を混合した材料が好適に使用される。この際、 $\alpha$ -セルロースは抄紙成形性に点から太さ3～10デニール、長さ5～10mmの性状を選択することが望ましい。バインダー成分としては、例えばアカマツ、エゾマツ、トドマス、モミ、ツガ、カラマツ等の針葉樹系パルプを用いることが好ましい。

このような $\alpha$ -セルロースを主成分とする熱揮散性物質は、水に均一分散させたのち抄紙手段によってシートに形成する。形成するシートは、抄紙条件を制御して介在する平均気孔径が50～150 $\mu$ mになる組織性状に調整することが最終気孔分布の均質化に望ましい条件となる。

#### （2）含浸工程

抄造成形したシートは、十分に乾燥したのち残炭率40重量%以上の熱硬化性樹脂溶液で含浸処理する。

熱硬化性樹脂の残炭率とは、樹脂を非酸化性雰囲気中で800℃の温度に焼成したときに残留する炭素分の重量を指し、この残炭率が40重量%を下廻る場合には、得られるポラスカーボン材の強度を実用水準まで向上させることが極めて困難となる。40重量%以上の残炭率を有する熱硬化性樹脂の例としては、フェノール系樹脂、フラン系樹脂、ジビニルベンゼン等が挙げられ、いずれも本発明の目的に有効に使用される。これら熱硬化性樹脂は好ましくは初期縮合物の状態に適宜な有機溶媒に溶解して溶液化するが、この溶液化には例えばアセトン、エタノールのような低粘度で浸透性が高く、容易に熱揮散する性質の有機溶媒を選定使用することが良好である。溶液の樹脂濃度は、5重量%未満であると強度特性が減退し、他方、40重量%を越すと粘度が増大して含浸性を損ねるうえ気孔の閉塞を生じて気孔径および気孔率の調整が困難となる。したがって、5～40重量%範囲の樹脂濃度に設定することが好適である。

含浸処理は、シートを熱硬化性樹脂溶液に浸漬するか、熱硬化性樹脂溶液をシートに塗布またはスプレーする方法によっておこなわれる。

#### （3）半硬化工程

含浸処理を施したシートは、ついで50～150℃の温度範囲で半硬化する。この工程は、シート中の揮発成分を円滑に除去すると共に含浸樹脂を熱揮散性物質に強固に保持させて、圧縮硬化時における樹脂の洩出に伴う気孔の閉塞を阻止し、さらに積層圧縮過程の接着性を確保するといった作用をもたせるための工程である。半硬化処理の温度を50～150℃に設定した理由は、これが50℃未満であると揮発成分の除去が不十分となって樹脂が半硬化状態にならず、150℃を上廻ると気孔の閉塞、接着性の減退等の結果を招くからである。

#### （4）圧縮工程

圧縮工程は、半硬化シートを所要枚数に積層して全面を加熱しながらシート厚さが70～20%の範囲内まで薄くなる比率に圧縮化するプロセスである。積層シートの全面を加熱しながら圧縮するには、積層シートを均熱平面加熱盤に敷いて上部から平面盤で圧縮処理する方法が採られる。この場合の圧縮率を70～20%にする理由は、20%を下廻るような高圧縮率になると組織が緻密化して気孔率が大幅に低下し、また70%を上廻る程度の低圧縮率では実用的な強度性能が得られ難いためである。

この処理工程によってシート平面内の硬化状態が均一となり、硬化ムラに伴う焼成時収縮変動による破損、反り等の欠陥は効果的に消去される。

#### （5）炭化工程

圧縮処理で一体に積層硬化成形された圧縮シートは、非酸化性雰囲気中で800℃以上の温度により焼成し、熱揮散性の成分を揮散させると共に熱硬化性樹脂成分を炭化してガラス炭素に転化させる。この炭化工程は、圧縮シートを平滑表面を有する黒鉛板で挟み込んだ形態でおこ

なうと反りなどの変形を防止する効果がある。

#### 〔作 用〕

本発明によれば、シート化工程での熱揮散性物質による均質気孔組織シートの形成、含浸工程におけるガラス状炭素質に転化する熱硬化性樹脂の組織浸透、半硬化工程の揮発分の円滑除去、含浸樹脂の固定化ならびに接着性の確保、圧縮工程における均一なシート面の硬化、そして炭化工程による熱揮散性物質の揮散と熱硬化性樹脂のガラス状炭素への転化、からなる一連の作用が相互に機能し合って、常に材質欠陥のない高品質のポラスカーボン材を収率よく得ることを可能にする。

特に $\alpha$ -セルロースを主成分とする熱揮散性物質は、炭化工程で大部分が円滑に揮散して均一な気孔形成に寄与するが、同時にその一部は炭化残留して組織骨格を形成する。熱硬化性樹脂の炭化により生成するガラス状炭素は、前記の組織骨格に固着する状態で分布して均一微細な通気性気孔と強度特性に優れるポラスカーボン構造を形成する。

なお、気孔径、気孔率、気孔分布等の組織構造は、熱揮散性物質の繊維性状と抄造条件、熱硬化性樹脂溶液の濃度などを調整することによって適宜に制御することができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

実施例1～3、比較例1～4

#### (1) シート化工程

太さ5デニール、長さ25mmのレーヨンパルプ【大和紡績(株)製】80重量部と晒し針葉樹パルプ(NBKP)20重量部を水に攪拌混合して均質に分散させたのち、長網式抄紙機を用いて抄造、乾燥し、厚さ0.23mm、平均気孔径110 $\mu$ mのシートに形成した。

#### \* (2) 含浸工程

乾燥シートを、残炭率45%のフェノール樹脂【住友デュレズ(株)製、“スミライトレジン PR940”】を20重量%の濃度でアセトンに溶解して溶液中に浸漬してシート組織内部に樹脂溶液を十分に含浸させた。

#### (3) 半硬化工程

含浸処理後のシートを、大気中で80℃の温度域に保持して、含浸樹脂を半硬化した。

#### (4) 圧縮工程

半硬化シートを一边800mmの正方形に裁断し、14枚積層して120℃に調整された均熱平面加熱盤の上に敷き、平面盤で上部から圧縮して樹脂成分を完全に硬化した。この圧縮処理により圧縮率5～75%範囲の4水準の試片を作製した。

#### (5) 炭化工程

圧縮シートを平滑表面を有する黒鉛板に挟み付けた状態で電気焼成炉に移し、周囲をコークスパッキング材で被包し1000℃の温度で焼成炭化処理を施した。

#### (6) 品質および収率評価

このようにして製造された各ポラスカーボン材について各種特性を測定し、結果を製造条件と対比させて表1に示した。

表1の結果から、本発明の実施例においては良好な多孔性状と強度特性を備えるポラスカーボン材を100%の収率で製造されることが認められる。これに対し、半硬化工程を経ないで製造した比較例1では気孔性状、強度特性ともに低下し、均一加熱をしないで圧縮処理した比較例2においては材質に破損、反り等が多発し、製品収率が激減した。また、圧縮率が本発明の要件をは外れる比較例3、4では、良好な気孔性状と強度特性を両立させることはできなかった。

表

1

例		実施例			比較例			
項目		1	2	3	1	2	3	4
条件	半硬化工程	有	有	有	無	有	有	有
	圧縮率	25	50	65	50	50	5	75
	均一加熱	有	有	有	有	無	有	有
特性・収率	嵩比重 (g/cc)	0.48	0.48	0.49	0.48	0.48	0.65	0.32
	気孔率 (%)	67	68	67	51	63	40	80
	平均気孔径 ( $\mu$ m)	40	50	55	31	50	18	57
	曲げ強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	260	250	270	220	210	250	110
	組織観察	均一多孔	均一多孔	均一多孔	目詰あり	均一多孔	均一多孔	均一多孔
	製品収率 (%、n=10)	100	100	100	100	60	100	100

#### 〔発明の効果〕

以上のとおり、本発明によれば良好な多孔性状と高強度特性を兼備するポラスカーボン材を収率よく製造する

ことができる。したがって、燃料電池、二次電池等の部材、耐熱耐食性が要求される断熱材、フィルターなどの用途に極めて有用である。